

Paste material for use in electrochemical components comprises a heterogeneous mixture of (A) a matrix containing organic polymer(s) or their precursor(s) or prepolymer(s), (B) electrochemically activatable, essentially inorganic liquid which is essentially a non-solvent for (A) and optionally (C) a solid powder which is inert towards (B). Independent claims are also included for (a) a self-supporting layer or a layer on a substrate, comprising a heterogeneous mixture of a polymer matrix as in (A), liquid (B) and optionally solid (C); (b) a laminate with electrical properties, comprising (1) a flexible layer containing an organic polymer and a suitable positive electrode material, (2) a layer as in (a), in which the liquid (B) is a substance with electrolyte properties and (3) a flexible layer containing an organic polymer and a negative electrode material; (c) a similar laminate comprising (1) a layer as in (a) in which liquid (B) is a material suitable for use as a cathode or an anode, (2) a flexible layer containing solid electrolytes embedded in an organic polymer matrix and (3) a flexible layer containing liquid or solid electrode material embedded in a polymer matrix, which can act as counter-electrode for layer (1); (d) a process for the production of paste material as above by mixing a crosslinkable prepolymer with components (B) and optionally (C); (e) another process in which (A) is mixed with a plasticizers and optionally powder (C), the plasticizers is leached out with a suitable solvent, the solvent is removed and liquid (B) is then added; (f) a process for the production of layers as in (a) from a paste in which matrix (A) consists of a polymer or prepolymer which is then crosslinked by irradiation (with light or electron beam radiation), heating or immersion in chemical crosslinking agents; (g) another process for the production of layers (a), in which a paste is made from (A), a plasticizer, solvent or swelling agent and optionally (C), the paste is converted into the required layer form, solidified by evaporation of the solvent etc., washed with a solvent to remove the plasticizer and immersed in liquid (B) so as to fill the pores thus formed; (h) a process for the production of laminates as in (b), in which the paste materials for each layer are applied to a substrate, preferably by a compression method, and the layers are then converted into their final compacted state.

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENT- UND

MARKENAMT

Offenlegungsschrift

DE 199 08 532 A 1

(51) Int. Cl. 7:

C 08 L 101/00

H 01 M 4/62

H 01 M 4/36

C 25 B 11/04

G 01 N 27/26

H 01 L 31/0224

- (21) Aktenzeichen: 199 08 532.3
(22) Anmeldetag: 28. 2. 1999
(23) Offenlegungstag: 27. 4. 2000

(66) Innere Priorität:
198 48 255. 8 20. 10. 1998

(71) Anmelder:
Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V., 80636 München, DE

(74) Vertreter:
Leonhard Olgemöller Fricke, 80331 München

(72) Erfinder:
Birke, Peter, Dr., 25524 Itzehoe, DE; Neumann, Gerold, Dr., 25469 Halstenbek, DE
(56) Entgegenhaltungen:
DE-OS 39 29 316

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Pastöse Massen mit anorganischen, flüssigen Leitern und daraus hergestellte Schichten und elektrochemische Bauelemente

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft in elektrochemischen Bauelementen verwendbare, pastöse Massen, umfassend eine heterogene Mischung aus (A) einer mindestens ein organisches Polymer, dessen Vorstufen oder dessen Präpolymere enthaltenden oder hieraus bestehenden Matrix, (B) einer elektrochemisch aktivierbaren, die Matrix nicht oder im wesentlichen nicht lösenden, anorganischen oder im wesentlichen anorganischen Flüssigkeit, und ggf. (C) einem pulverförmigen Feststoff, der gegenüber der elektrochemisch aktivierbaren Flüssigkeit im wesentlichen inert ist. Weiterhin betrifft sie selbsttragende oder auf einem Substrat aufliegende Schichten, umfassend eine heterogene Mischung aus (A) einer mindestens ein organisches Polymer enthaltenden oder hieraus bestehenden Matrix wie in einem der voranstehenden Ansprüche 1 bis 7 definiert, (B) einer elektrochemisch aktivierbaren, die Matrix nicht oder nicht wesentlich lösenden, anorganischen oder im wesentlichen anorganischen Flüssigkeit, und ggf. (C) einem pulverförmigen Feststoff, der gegenüber der elektrochemisch aktivierbaren Flüssigkeit im wesentlichen inert ist, sowie Schichtverbünde mit elektrochemischen Eigenschaften, die solche Schichten enthalten. Die Schichten bzw. Schichtverbünde lassen sich vorteilhaft zur Herstellung von Batterien, Niedertemperaturbrennstoffzellen, Solarzellen oder elektrochemischen Sensoren einsetzen.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neuartige Materialien mit elektrochemischen Eigenschaften, und zwar insbesondere pastöse Massen, aus diesen Massen herstellbare selbsttragende oder auf einem Substrat aufliegende, ggf. flexible Schichten und daraus hergestellte Schichtverbünde, die als Primärbatterien, Akkumulatoren, Niedertemperaturbrennstoffzellen, Solarzellen oder dergleichen verwendbar sind.

Seit Beginn der siebziger Jahre hat man versucht, elektrochemische Bauelemente wie Akkumulatoren oder dergleichen in Form dünner Schichten zu erzeugen. Das Ziel ist es, Folienverbünde zu erhalten, die durch eine extrem hohe Kontaktfläche zwischen den einzelnen elektrochemischen Bestandteilen wie Elektroden und Elektrolyten, bezogen auf das eingesetzte Volumen an elektrochemisch aktivem Material, besonders günstige Lade- und Entladeeigenschaften aufweisen. In speziellen Fällen benötigt man darüber hinaus eine hohe Flexibilität solcher Verbünde, so daß diese aufgerollt oder einer anderen gewünschten Form angepaßt werden können.

Um derartige Elektrodenmaterialien herzustellen, ist man bisher von festem oder zähflüssigem Teflon ausgegangen, welches mit einem gewissen Prozentsatz Kohlenstoff und dem eigentlichen Elektrodenmaterial gemischt und dann auf geeignete Ableitelektroden gepreßt oder aufgesprührt wurde. Dabei entstehen jedoch Schichten ungenügender Flexibilität. Des weiteren wurde vorgeschlagen, Elektrodenschichten herzustellen, die mit PVC und Tetrahydrofuran oder einem anderen in einem Lösungsmittel gelösten Polymer hergestellt wurden, aus dem das Lösungsmittel anschließend ausgetrieben wurde. Allerdings ist die Leitfähigkeit der hergestellten Produkte ungünstig.

Besondere Probleme bereitet die Herstellung einer Schicht, die in einem entsprechenden elektrochemischen Verbund 20 als Elektrolyt fungieren kann. Die US 5 456 000 beschreibt wiederaufladbare Batteriezellen, die durch Laminierung von Elektroden- und Elektrolytzellen erzeugt werden. Als positive Elektrode wird ein Film oder eine Membran eingesetzt, die getrennt aus LiMn₂O₄-Pulver in einer Matrix aus einem Polymer-Copolymeren hergestellt und anschließend getrocknet wurde. Die negative Elektrode besteht aus einer getrockneten Beschichtung einer pulverisierten Kohlenstoff-Dispersion in einer Matrix eines Polymer-Copolymeren. Zwischen den Elektrodenschichten wird eine Elektrolyt/Separator- 25 membran angeordnet. Hierfür wird ein Poly(vinylidenfluorid)-Hexafluorpropylen-Copolymeres mit einem organischen Plastifizierer wie Propylenkarbonat oder Ethylenkarbonat umgesetzt. Aus diesen Bestandteilen wird ein Film erzeugt, und anschließend wird der Plastifizierer aus der Schicht herausgelöst. In diesem "inaktiven" Zustand wird die Batteriezelle gehalten, bis sie ihrer Benutzung zugeführt werden soll. Um sie zu aktivieren, wird sie in eine geeignete Elektrolytlösung eingetaucht, wobei sich die durch das Austreiben des Plastifizermittels gebildeten Kavitäten mit dem flüssigen 30 Elektrolyten füllen. Anschließend ist die Batterie gebrauchsfertig.

Nachteilig an einem derartigen Konstrukt ist es, daß die Batterie kurz vor dem Zeitpunkt aktiviert werden muß, zu dem sie in Gebrauch genommen werden soll. Dies ist in den meisten Fällen nicht hinnehmbar.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von pastösen Massen, die den entsprechenden Leiter (Ionen- oder gemischten Leiter, insbesondere den Elektrolyten oder mindestens eine der Elektroden) in flüssiger Form bereits enthalten und für die Herstellung von elektrochemisch aktivierbaren Schichten mit einem solchen flüssigen Leiter in entsprechenden, sofort einsetzbaren elektrochemischen Bauelementen geeignet sind. Diese Bauelemente sollen für eine breite Palette von Produkten wie Primärbatterien, wiederaufladbare Batterien (Akkumulatoren), Niedertemperaturbrennstoffzellen, Solarzellen, elektrochemische Sensoren oder dergleichen geeignet sein, die Schichtform, insbesondere die Form eines Folienlaminates besitzen können, sehr gute Leitungseigenschaften und ggf. eine hohe Flexibilität aufweisen 40 und die darüber hinaus nicht auslaufen können und daher nicht notwendigerweise in Gehäusen, insbesondere in dichten- den Gehäusen, angeordnet werden müssen.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß erfahrungsgemäß in elektronischen Bauelementen verwendbare, pastöse Massen bereitgestellt werden, die eine Mischung aus (A) einer mindestens ein organisches Polymer, dessen Vorstufen oder dessen Präpolymere enthaltenden oder hieraus bestehenden Matrix, (B) einer elektrochemisch aktivierbaren, die 45 Matrix nicht oder im wesentlichen nicht lösenden, anorganischen Flüssigkeit sowie ggf. (C) einem pulvelförmigen Feststoff, der gegenüber der elektrochemisch aktivierbaren Flüssigkeit inert ist, umfassen oder daraus bestehen. Diese pastösen Massen lassen sich zu entsprechenden selbsttragenden oder aufliegenden Schichten (z. B. Folien, sogenannten "Tapes") verarbeiten, die zu elektrochemischen Bauelementen zusammensetzbare sind oder mit anderen Bestandteilen kom- 50 biniert solche Bauelemente ergeben. In manchen Fällen werden alternativ die Massen aus den Bestandteilen (A) und ggf. (C) gebildet, dann zu Schichten verfestigt und erst danach mit dem Bestandteil (B) versehen.

Der Ausdruck "in elektrochemischen Bauelementen verwendbar" impliziert, daß die elektrochemisch aktivierbare an- 55 organische Flüssigkeit eine ionenleitende oder elektronenleitende Flüssigkeit sein kann, die sich als flüssiges Elektroden- material oder Flüssigelektrolyt eignet. Auch elektronisch leitende Flüssigkeiten, die zusätzlich ihre Stöchiometrie ändern können – was mit einem Wertigkeitswechsel und einem Ladungstransport verbunden ist – fallen darunter. Solche Flüs- sigkeiten können feste Interkalationselektroden ersetzen.

Die Masse erhält ihre pastöse Konsistenz durch die Verwendung einer geeigneten Matrix (A) vorzugsweise in Verbin- 60 dung mit dem pulvelförmigen Feststoff (C), der als Füll- und Stützmaterial dient. Der Ausdruck "pastös" soll dabei bedeuten, daß die Masse nach ihrer Herstellung mit Hilfe von gängigen Pastenauftragsverfahren verarbeitbar ist, beispielsweise aufgestrichen, aufgespachtelt, aufgerakelt oder mit diversen Druckverfahren auf einem Untergrund aufgebracht werden oder aber zu einer Folie verarbeitet werden kann. Je nach Bedarf kann sie dabei relativ dünnflüssig bis sehr zäh gehalten werden.

Für die Matrix (A) kann eine Vielzahl von Materialien verwendet werden. Dabei kann man mit lösungsmittelfreien oder lösungsmittelhaltigen Systemen arbeiten. Als lösungsmittelfreie Systeme eignen sich beispielsweise vernetzbare, ggf. flüssige, vor allem aber pastöse Harzsysteme. Beispiele hierfür sind Harze aus vernetzbaren Additionspolymeren 65 oder Kondensationsharzen. So können beispielsweise Vorkondensate von Phenoplasten (Novolake) oder Aminoplasten eingesetzt werden, die nach Ausformen der pastösen Masse zur Schicht eines elektrochemischen Schichtverbundes end-vernetzt werden. Weitere Beispiele sind ungesättigte, beispielsweise durch Ppropf-Copolymerisation mit Styrol vernetzbare Polyester, durch bifunktionelle Reaktionspartner härtbare Epoxiharze (Beispiel: Bisphenol-A-Epoxiharz, kalt ge-

härtet mit Polyamid), vernetzbare Polycarbonate wie durch ein Polyol vernetzbares Polyisocyanurat, oder binäres Polymethylmethacrylat, das ebenfalls mit Styrol polymerisiert werden kann. Die pastöse Masse wird dabei jeweils aus dem mehr oder weniger zähflüssigen Vorkondensat bzw. unvernetzten Polymer als Matrix (A) oder unter Verwendung wesentlicher Bestandteile davon, zusammen mit der Komponente (B), gebildet.

Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung von Polymeren oder Polymer-Vorstufen zusammen mit einem Lösungs- oder Quellmittel für das organische Polymer. Im Prinzip besteht hier keine Beschränkung bezüglich der einsetzbaren synthetischen oder natürlichen Polymere. Nicht nur Polymere mit Kohlenstoff-Hauptkette sind möglich, sondern auch Polymere mit Heteroionen in der Hauptkette wie Polyamide, Polyester, Proteine oder Polysaccharide. Die Polymere können Homo- oder Copolymeren sein; die Copolymeren können statistische Copolymer, Ppropfcopolymer, Blockcopolymere oder Polyblends sein; eine Beschränkung ist hier nicht gegeben. Als Polymere mit reiner Kohlenstoff-Hauptkette sind beispielsweise natürliche oder synthetische Kautschuke verwendbar. Besonders bevorzugt sind fluorierte Kohlenwasserstoff-Polymer wie Teflon, Polyvinylidenfluorid (PVDF) oder Polyvinylchlorid, da hiermit bei den aus der pastösen Masse gebildeten Folien oder Schichten besonders gute wasserabweisende Eigenschaften erzielt werden können. Dies verleiht den damit erzeugten elektrochemischen Bauelementen eine besonders gute Langzeitstabilität. Weitere Beispiele sind Polystyrol oder Polyurethan. Als Beispiele für Copolymeren seien Copolymeren von Teflon und amorphem Fluoropolymer sowie Polyvinylidenfluorid/Hexafluorpropilen (im Handel als Kynarflex erhältlich) genannt. Als Beispiele für Polymere mit Heteroatomen in der Hauptkette seien Polyamide vom Diamin-Dicarbonsäure-Typ oder vom Aminosäure-Typ, Polycarbonate, Polyacetale, Polyether und Acrylharze genannt. Weitere Materialien umfassen natürliche und synthetische Polysaccharide (Homo- und Heteroglykane), Proteoglykane, beispielsweise Stärke, Cellulose, Methylcellulose. Auch Substanzen wie Chondroitinsulfat, Hyaluronsäure, Chitin, natürliche oder synthetische Wachse und viele andere Substanzen können eingesetzt werden. Zusätzlich können auch die vorgenannten Harze (Präkondensate) in Lösungs- bzw. Verdünnungsmitteln verwendet werden.

Lösungs- bzw. Quellmittel für die vorgenannten Polymere sind dem Fachmann bekannt.

Unabhängig davon, ob die Matrix (A) ein Lösungs- oder Quellmittel enthält oder nicht, kann ein Plastifiziermittel (auch Weichmacher) für das bzw. die eingesetzten Polymere vorhanden sein. Unter "Plastifizierer" oder "Weichmacher" sollen hier Substanzen verstanden werden, deren Moleküle durch Nebenvalenzen (Van-der-Waals-Kräfte) an die Kunststoffmolöküle gebunden werden. Sie verringern dadurch die Wechselwirkungskräfte zwischen den Makromolökülen und setzen damit die Erweichungstemperatur und die Sprödigkeit und Härte der Kunststoffe herab. Dies unterscheidet sie von Quell- und Lösungsmitteln. Aufgrund ihrer höheren Flüchtigkeit lassen sie sich üblicherweise auch nicht durch Abdampfen aus dem Kunststoff entfernen, sondern müssen ggf. durch ein entsprechendes Lösungsmittel herausgelöst werden. Das Einarbeiten eines Plastifizierers bewirkt eine hohe mechanische Flexibilität der aus der pastösen Masse erzeugbaren Schicht.

Der Fachmann kennt geeignete Weichmacher für die jeweiligen Kunststoffgruppen. Sie müssen mit dem Kunststoff, in den sie eingearbeitet werden sollen, gut verträglich sein. Gängige Weichmacher sind hochsiedende Ester der Phthalsäure oder der Phosphorsäure, beispielsweise Dibutylphthalat oder Diocetylphthalat. Weiterhin eignen sich beispielsweise Ethylenkarbonat, Propylenkarbonat, Dimethoxyethan, Dimethylkarbonat, Diethylkarbonat, Butyrolacton, Ethylmethylsulfon, Polyethylenglykol, Tetraglyme, 1,3-Dioxolan oder S,S-Dialkyldithiocarbonat.

Die Zugabe von Feststoff (C) dient unter anderem einer Verbesserung der Eigenschaften der Matrix (A), z. B. in Bezug auf deren Stützung oder das Verhalten beim Ziehen des Tapes. Der Feststoff (C) sollte in fein verteilbarer Form (z. B. als Pulver) eingesetzt werden. Es eignen sich alle Substanzen, die von der Flüssigkeit (B) nicht angegriffen, insbesondere auch oxidativ/reduktiv nicht verändert werden. Da diese häufig chemisch sehr aggressiv ist, wird man vorwiegend Substanzen wie SiO_2 , Si_3N_4 , Al_2O_3 , AlN , MgO und dergleichen verwenden. Es sind aber auch alle anderen Substanzen verwendbar, die gegenüber dem jeweils eingesetzten Elektrolyten oder Elektrodenmaterial inert sind.

Die als Elektrode, Elektrolyt oder dergleichen einzusetzende Flüssigkeit soll, zumindest in wesentlichen Teilen, anorganischer Natur sein. Als Elektrodenmaterial kann beispielsweise Vanadiumoxichlorid oder -bromid zur Verwendung kommen, bei dem sich die Oxidationsstufe des Vanadiums über VOX , VOX_2 , VO_2X von +III nach +V erhöhen kann. Mit derartigen Materialien lassen sich Zersetzungselektroden erhalten, die im Vergleich zu Interkalationselektroden den Vorteil aufweisen, daß sie die für Interkalationselektroden typische Volumenausdehnung nicht aufweisen. Hierdurch läßt sich eine verbesserte Alterungsbeständigkeit erzielen.

Als Elektrolytmaterial kann im Prinzip jeder für das jeweilige System geeignete flüssige Elektrolyt verwendet werden; eine Vielzahl solcher Systeme und entsprechender Elektrolyte ist bekannt. So können wässrige Systeme wie Schwefelsäure bzw. KOH als protonenleitende Elektrolyte in Systemen wie Bleiakkumulatoren oder Ni-Pb-Akkumulatoren bzw. Nickel-Cadmium- bzw. Nickelmetall-hydrid-Akkumulatoren eingesetzt werden, wodurch sich vorteilhafte Packungsdichten erreichen lassen.

Um den Transport der leitenden Flüssigkeit in der möglicherweise wasserabweisenden Matrix zu erleichtern, kann dem Elektrolyten ggf. ein Alkohol oder ein anderes polares, mit Wasser mischbares organisches Lösungsmittel zugesetzt werden. Geeignet sind hier besonders gerad- oder verzweigtkettige Mono-, Di- oder Trialkohole mit bevorzugt 1–6 Kohlenstoffatomen wie Methanol, Ethanol, Propanol, Glykol, Glycerin oder dergleichen. Insbesondere dann, wenn eine Polymermatrix mit Plastifizierer eingesetzt wird, der aus der Polymermatrix wieder herausgelöst wurde, netzt eine derartige wässrige Mischung die – ggf. vernetzte – Matrix in der fertigen Schicht leicht, so daß der Transport erleichtert wird. Es sollte jedoch klar sein, daß der Ausdruck "im wesentlichen anorganische Flüssigkeit" ausschließen soll, daß der Elektrolyt im wesentlichen oder ganz aus einem Salz und einem rein organischen Lösungsmittel wie Ethylcarbonat, Diethoxyethan oder dergleichen besteht. Ein ggf. vorhandener Gehalt an organischem Lösungsmittel sollte daher nicht mehr als 70 Vol.-%, bevorzugt 50 Vol.-% der gesamten Lösungsmittelmenge ausmachen. Je nach Eigenschaft der Matrix und/oder des organischen Lösungsmittels sind auch beispielsweise max. 30 oder 15 Vol.-% davon ausreichend.

In einer Alternative kann das Matrixmaterial einen Weichmacher oder Plastifizierer enthalten, der mit Wasser mischbar ist. Dadurch erhöht sich die Hydrophilie des Matrixmaterials mit derselben Folge. Für die Maximalmenge des organischen Zusatzes gilt hier das vorstehend Gesagte. In einer weiteren Variante kann dem Matrixmaterial ein hygroskopischer

sches Salz, z. B. MgCl₂, beigemischt werden. Dieses zieht Wasser in die Matrix, mit der gleichen Folge, daß der Transport des Elektrolyten durch die Matrix erleichtert wird.

Bei den Elektrolyten kann es sich neben wäßrigen Systemen auch um wasserfreie, flüssige anorganische Elektrolyte wie H₂SO₄ oder LiAlCl₄/SO₂ handeln (letzteres System entsteht bei der Einwirkung von gasförmigem Schwefeldioxid auf Lithiumaluminiumchlorid). Auch solche Systeme haben eine relativ hohe Oberflächenspannung gegenüber stärker hydrophoben Polymermatrices. Um auch ihre Wanderung durch die Polymermatrix zu erleichtern, bietet sich wiederum eine Reihe von Maßnahmen an, vor allem die beiden für wäßrige Elektrolyte erstgenannte Varianten, nämlich der Zusatz von Alkohol oder dergleichen zum Elektrolyten und/oder der Zusatz von Plastifizierer zur Polymermatrix.

Die vorliegenden, erfindungsgemäßen pastösen Massen und daraus hergestellten Schichten eignen sich, wie bereits erwähnt, für eine Vielzahl elektrochemischer Bauelemente, die vorzugsweise als Folien-Schichtverbund gestaltet sind. Der Fachmann kann hierfür dieselben Flüssigkeiten (B) auswählen, die er für klassische elektrochemische Bauelemente, d. h. solche ohne den Zusatz von Kunststoffen, verwenden würde.

Beispielhaft seien nachstehend mögliche Bestandteile eines Akkumulators in Lithiumtechnologie genannt:

15 untere Ableitelektrode	Al, Cu, Pt, Au, C
positive Elektrode	LiF, Li _x NiVO ₄ , Li _x [Mn] ₂ O ₄ , LiCoO ₂ , LiNiO ₂ , LiNi _{0,5} Co _{0,5} O ₂ , LiNi _{0,8} Co _{0,2} O ₂ , V ₂ O ₅ , Li _x V ₆ O ₁₃
Elektrolyt	LiAlCl ₄ /SO ₂ (wasserfrei)
Negative Elektrode	Li, Li _{4+<x></x>} Ti ₅ O ₁₂ , Li _x MoO ₂ , Li _x WO ₂ , Li _x C ₁₂ , Li _x C ₆ , Lithiumlegierungen
20 obere Ableitelektrode	Al, Cu, Mo, W, Ti, V, Cr, Ni

Während die Elektrolytschicht dieses Akkumulators aus einer pastösen Masse gemäß der vorliegenden Erfindung gebildet werden kann, lassen sich die anderen Schichten ggf. ebenfalls mit Hilfe pastöser Massen erzeugen, in denen an Stelle einer Flüssigkeit (B) pulverförmiges Elektrodenmaterial eingearbeitet wird. Das Elektrodenmaterial ist dabei bevorzugt in der Polymermatrix nicht löslich. Besonders bevorzugt wird dabei ein Verhältnis von Elektrodenmaterial zu Polymermatrix von annähernd 70 zu 30 Gew.-% eingehalten. Die Polymermatrix kann die gleichen Bestandteile aufweisen wie oben für die erfindungsgemäßen Massen beschrieben.

Die vorliegende Erfindung ist aber selbstverständlich nicht auf Akkumulatoren in Lithiumtechnologie beschränkt. Wie oben erwähnt, ist eine Vielzahl von Anwendungen möglich. So können die erfindungsgemäßen Massen zu selbsttragenden Folien oder auf Substraten aufliegenden Schichten verarbeitet werden, die in Primär- oder Sekundärbatterien, Zersetzungsbatterien, Niedertemperaturbrennstoffzellen, Solarzellen oder elektrochemischen Sensoren einsetzbar sind.

Die vorstehend beschriebenen Bestandteile, aus denen die erfindungsgemäße pastöse Masse hergestellt wird, können auf konventionelle Art und Weise vermischt werden, vorzugsweise durch heftiges Rühren oder Verkneten der Bestandteile. Gegebenenfalls werden das organische Polymer oder seine Vorstufen im Lösungs- oder Quellmittel vorgelöst oder vorgequollen, bevor die Komponenten (B) und ggf. (C) zugegeben werden. Die Komponente (C) wird, wenn vorgesehen, mit der Komponente (A) vorzugsweise vor einer Verfestigung der Matrix zur genannten pastösen Masse verarbeitet. Auch die Komponente (B) kann bereits in diesem Stadium zugegeben werden. Alternativen hierzu werden weiter unten beschrieben.

40 Die erfindungsgemäßen pastösen Massen eignen sich insbesondere für das Erzeugen von Dünnfilm-Batterien und anderen entsprechenden elektrochemischen Bauelementen wie z. B. elektrochemische Sensoren. Bevorzugt handelt es sich um Bauelemente in der sogenannten "Dickschicht-Technologie". Die einzelnen Schichten dieser Elemente werden auch "Tapes" genannt. Hierfür werden einzelne elektrochemisch aktive bzw. aktivierbare Schichten in einer Dicke von etwa 10 µm bis etwa 1 bis 2 mm erzeugt, aufeinander aufgelegt und in innigen Kontakt gebracht. Der Fachmann wird die der Anwendung gemäß Dicke jeweils entsprechend auswählen. Bevorzugt sind Bereiche von etwa 50 µm bis 500 µm, ganz besonders bevorzugt ein Bereich von etwa 100 µm. Es ist erfindungsgemäß allerdings auch möglich, entsprechende Dünnenschicht-Bauelemente herzustellen (dieser Begriff umfaßt Dicken von vorzugsweise 100 nm bis zu einigen µm). Diese Anwendung dürfte aber beschränkt sein, da entsprechende Bauelemente den gängigen Kapazitätsanforderungen in einer Vielzahl von Fällen nicht genügen dürften. Denkbar ist allerdings die Anwendung beispielsweise für Backup-Chips.

45 Die vorliegende Erfindung umfaßt daher weiterhin selbsttragende oder auf einem Substrat aufliegende, elektrochemisch aktive bzw. aktivierbare Schichten, bevorzugt in den angegebenen Dicken, die aus den voranstehend beschriebenen pastösen Massen erzeugt werden können. Die Schichten sind vorzugsweise flexibel.

Zur Erzeugung sowohl der selbsttragenden Schichten (Folien, Tapes) als auch der auf einem Substrat aufliegenden Schichten kann auf die üblichen, im Stand der Technik bekannten Verfahren zurückgegriffen werden, die für die entsprechenden Polymermaterialien der Matrix anwendbar sind. Die Verfestigung der pastösen Massen erfolgt dabei je nach Material beispielsweise durch Härt(en) (von Harzen oder anderen Präkondensaten), durch Vernetzen von Präpolymeraten oder linearen Polymerisaten, durch Abdampfen von Lösungsmittel (z. B. Aceton oder dergleichen) oder auf ähnliche Art und Weise. Wenn die Polymermatrix einen Plastifizierer enthält, kann die pastöse Masse während des Entweichens des Lösemittels besonders günstig ausreichend viskos gehalten werden, so daß die homogene Verteilung der Bestandteile erhalten bleibt. Wenn die Erfindung in einer Ausgestaltung vorgesehen ist, in der der Plastifizierer keine weiteren Aufgaben erfüllen soll (wie z. B. die Erhöhung der Hydrophilie des Matrixmaterials), kann er anschließend an die Verfestigung der pastösen Masse zu einer selbsttragenden oder aufliegenden Schicht gegebenenfalls wieder entfernt werden, sofern die Polymermatrix nicht zu einer starken Kristallisation und daraus resultierenden Brüchigkeit und mangelnden Flexibilität neigt. Ein Beispiel für ein ausreichend flexibles Polymer ist die Kombination von Polyvinylidenfluorid mit Hexafluorpropylen als Polymer/Copolymer.

In einer speziellen Ausgestaltung der Erfindung wird die Komponente (B) noch nicht oder nur teilweise bei der Herstellung der pastösen Masse zugesetzt. Wenn nämlich, wie voranstehend beschrieben, der Plastifizierer nach der Verfe-

stigung der Masse aus der entstandenen, selbsttragenden oder aufliegenden Schicht wieder entfernt wird (z. B. durch Austreiben nach Zusatz eines Lösungsmittels wie Hexan), bilden sich in der verfestigten Matrix Kavitäten, vergleichbar einem Schwamm. Durch Eintauchen in eine Flüssigkeit (B) kann diese dann, unterstützt von Kapillarkräften, in die entstandenen Hohlräume aufgesaugt werden und darin stabil verbleiben.

Um Folien zu erhalten, die selbsttragend sind, kann beispielsweise eine geeignete pastöse Masse auf Kalandern in der geeigneten Dicke ausgeformt werden. Hier kann auf Standardtechnologie verwiesen werden. Selbsttragende Schichten können auch durch Auftragen der pastösen Masse auf ein Substrat und Abziehen der erzeugten Schicht nach ihrer Verfestigung gebildet werden. Voraussetzung ist dabei jeweils, daß das Produkt eine ausreichende Flexibilität besitzt. Die Beschichtung kann mit üblichen Pastenauftragsverfahren durchgeführt werden. Beispielhaft sei hier das Aufstreichen, Aufrakeln, Aufspritzen, Spincoating und dergleichen genannt. Auch Drucktechniken sind möglich. Die Flüssigkeit (B) kann dabei wie voranstehend beschrieben entweder bereits in die pastöse Masse eingearbeitet werden oder aber nach Verfestigen einer aus zumindest der Polymermatrix (A) und dem Füllstoff (C) bestehenden pastösen Masse und Entfernen des darin enthaltenen Weichmachers in die entstehenden Kavitäten gefüllt werden.

In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung werden vernetzbare Harzmassen (Präkondensate), wie weiter oben für die pastösen Massen beschrieben, eingesetzt und nach Ausformen der Schicht durch UV- oder Elektronenbestrahlung ausgehärtet. Eine Härtung kann natürlich auch thermisch oder chemisch (beispielsweise durch Eintauchen der erzeugten Schicht in ein entsprechendes Bad) bewirkt werden. Gegebenenfalls werden den Massen geeignete Initiatoren oder Beschleuniger oder dgl. für die jeweilige Vernetzung zugesetzt.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin Schichtverbünde mit elektrochemischen Eigenschaften, wie insbesondere Akkumulatoren und andere Batterien oder Sensoren, die durch eine entsprechende Abfolge der obengenannten Schichten gebildet werden oder diese umfassen.

Fig. 1 zeigt eine möglichen Abfolge einer solchen Anordnung. Die Bezugsziffern bedeuten: Ableitelektrode 1, Zwischentape 2, Elektrode 3, Elektrolyt 4, Elektrode 5, Zwischentape 6 und Ableitelektrode 7. Näheres hierzu ist im nachfolgenden Text erläutert.

Für die Herstellung von Schichtverbünden können die einzelnen pastösen Massen Lage für Lage aufeinander mittels Pastenauftragsverfahren aufgebracht werden. Dabei kann entweder jede einzelne Lage für sich vernetzt oder von Lösungsmittel befreit oder auf sonstige Weise in die Schichtform gebracht werden; es kann aber auch eine Verfestigung der einzelnen Matrices durch Vernetzung oder Abdampfen des Lösungs- oder Quellmittels oder dergleichen nach Beendigung des Auftragens aller benötigten Schichten vorgenommen werden. Letzteres ist beispielsweise dann vorteilhaft, wenn die einzelnen elektrochemisch aktivierbaren Schichten mit einem Druckverfahren aufgetragen werden, das analog zu einem Vielfarbendruck erfolgt. Als Beispiel hierfür sei die Flexodruck-Technik erwähnt, mit deren Hilfe kontinuierlich mehrere Meter/Sekunde eines Substrats mit den erforderlichen elektrochemisch aktivierbaren Schichten bedruckt werden können.

Alternativ kann jede Schicht oder Folie einzeln in ihren endverfestigten Zustand überführt werden. Handelt es sich um selbsttragende Folien, so können die entsprechenden Bestandteile des zu bildenden Bauelementes anschließend durch Laminierung miteinander verbunden werden. Hierfür können konventionelle Laminiertechniken eingesetzt werden. Genannt sei hier beispielsweise das Extrusionsbeschichten, wobei die zweite Schicht durch Anpresswalzen mit einer Trägerschicht verbunden wird, Kalanderbeschichten mit zwei oder drei Walzspalten, worin neben der pastösen Masse die Trägerbahnen mit einlaufen, oder Doublieren (Verbinden unter Druck und Gegendruck von bevorzugt erhitzten Walzen). Der Fachmann wird die entsprechenden Techniken ohne weiteres auffinden, die sich durch die Wahl der Matrices für die jeweiligen pastösen Massen ergeben oder anbieten.

Ein Prävorgang während des Verbindens (Laminieren) der einzelnen Schichten kann häufig erwünscht sein, z. B. zum besseren Verbinden (und damit dem Erzielen einer besseren Leitfähigkeit) der einzelnen Schichten. Hierfür sind gängige Techniken anwendbar. Vorteilhaft kann eine Kaltverpressung (bei Temperaturen unter 60°C) erfolgen, sofern die eingesetzten Materialien dies erlauben. Ein besonders guter Kontakt der einzelnen Schichten untereinander wird dadurch gewährleistet.

Der Vorteil der Verwendung der erfindungsgemäßen pastösen Massen bzw. der daraus hergestellten selbsttragenden Folien oder auf einem Substrat aufliegenden Schichten ist bei allen Anwendungen die Kostengünstigkeit, die hohe praktische Energiedichte durch den kompakten Aufbau sowie eine hohe Auslaufsicherheit, da der flüssige Elektrolyt oder die flüssige Elektrode in der Polymermatrix wie in einem Schwamm gebunden ist.

Die elektrochemischen Bauteile, die mit den erfindungsgemäßen pastösen Massen herstellbar sind, sind nicht beschränkt. Die nachstehend beschriebenen Ausgestaltungen sind daher nur als Beispiele oder besonders bevorzugte Ausgestaltungen zu verstehen.

So können wiederaufladbare elektrochemische Zellen in Dickschichttechnologie hergestellt werden, d. h. mit einzelnen, elektrochemisch aktivierbaren Schichten in einer Dicke von etwa 10 µm bis etwa 1 bis 2 mm und bevorzugt von etwa 100 µm. Wenn die elektrochemische Zelle auf der Lithiumtechnologie basieren soll, bieten sich als Flüssigkeiten für die Elektrolytschichten bzw. Festsubstanzen für die Elektrodenschichten diejenigen Substanzen an, die bereits voranstehend hierfür aufgezählt sind. Dabei sind mindestens drei Schichten vorzusehen, nämlich eine solche, die als positive Elektrode fungiert, eine, die als Festkörperelektrolyt fungiert, und eine, die als negative Elektrode fungiert, d. h. die Schichten 3, 4 und 5 der Fig. 1.

Erfindungsgemäß hat sich herausgestellt, daß besonders vorteilhafte Stromdichten im Akkumulator erzielt werden, wenn gewisse Grenzbedingungen eingehalten werden. Die Stromdichte läßt sich bekanntlich durch den Widerstand des Elektrolyten einstellen. Ist sie zu hoch gewählt, so können die Elektroden durch Polarisation langfristig zerstört werden; ist sie zu niedrig, so ist die Leistung des hergestellten Akkumulators nur für wenige Einsatzgebiete ausreichend. Die genannte Grenzbedingung liegt vorzugsweise bei 1 mA/cm². Wenn die Elektrolytschicht etwa 100 µm dick ist, ruft eine Stromdichte von 1 mA/cm² einen durch den Widerstand bedingten Spannungsabfall von vernachlässigbaren 0,1 V hervor. Wenn beispielsweise ein Elektrolyt eine Leitfähigkeit von 10¹ S/cm besitzt, wird durch die Mikro-Geometrie in der Schicht (Füllstoff und Kanäle) die auf die Schicht bezogene Leitfähigkeit etwa bei 10⁹ S/cm liegen. Ein sehr empfehlens-

wertes Kriterium ist es, die Schichtdicke d im Verhältnis zur Leitfähigkeit σ_{ion} und einem ionischen Widerstand (Ω) und in Bezug auf die Fläche A so zu wählen, daß die folgende Formel erfüllt wird:

$$200 \Omega < d/(\sigma_{ion} \cdot A).$$

Dieses Kriterium läßt sich bei Einsatz der erfundungsgemäßen "Tapes" in hervorragender Weise einhalten.
Die genannte dreischichtige Zelle (oder jedes beliebige andere elektrochemische Bauelement, bestehend aus positiver Elektrode/Elektrolyt/negativer Elektrode) kann zusätzlich mit Ableitelektroden (Schichten 1 und 7 der Fig. 1) versehen sein. Diese bestehen zweckmäßigerweise aus Folien der geeigneten Materialien (Materialien für Ableitelektroden, die in der Lithiumtechnologie verwendet werden können, sind weiter vorne beschrieben).

In einer speziellen Ausgestaltung der Erfindung wird zwischen die untere Ableitelektrode und die ihr benachbarte Elektrode sowie die obere Ableitelektrode und die ihr benachbarte Elektrode eine weitere dünne Kunststoffsicht ("Zwischentape", Schichten 2 und 6 der Fig. 1) eingearbeitet, die ebenfalls mit Hilfe einer pastösen Masse hergestellt sein kann. Diese dünne Kunststoffsicht sollte leitende, metallische Elemente oder Legierungen aus solchen Elementen enthalten, die geeignet sind, Elektronen vom jeweiligen Elektrodenmaterial auf die jeweilige Ableitelektrode zu transportieren. Beispiele hierfür sind die Elemente Gold, Platin, Rhodium und Kohlenstoff oder Legierungen aus diesen Elementen, wenn die Kunststoffsicht zwischen positiver Elektrode und zugehöriger Ableitelektrode angeordnet werden soll. Wenn sie zwischen negativer Elektrode und Ableitelektrode angeordnet werden soll, sind als Elemente Nickel, Eisen, Chrom, Titan, Molybdän, Wolfram, Vanadium, Mangan, Niob, Tantal, Kobalt oder Kohlenstoff zu nennen. Für die Konzentration und den Aufbau der pastösen Massen, aus denen diese Schichten gebildet werden, gilt das voranstehend für die Elektroden und Elektrolyte Gesagte selbstverständlich ebenfalls. Eine Ausgestaltung mit Ableitelektroden und Zwischentapes (siehe auch Fig. 1) besitzt, wenn sie in der erwähnten Lithiumtechnologie mit $LiAlCl_4/SO_2$ als Elektrolyt hergestellt ist, Lade- und Entladekurven, wie sie in Fig. 3 dargestellt sind.

In einer anderen speziellen Ausgestaltung der Erfindung wird eine elektrochemische Zelle aus mindestens drei Schichten bereitgestellt, wobei beide Elektroden als erfundungsgemäße Schichten ausgebildet sind und die positive Seite (Elektrode) ein protisches System darstellt, während die negative Seite (Gegenelektrode) ein aprotisches System darstellt. Unter "protisch" ist hier ein System zu verstehen, in dem ein Salz, z. B. ein Lithiumsalz wie Lithiumnitrat oder Lithiumperchlorat in einem "protischen", d. h. protonenabspaltenden System (H_2O) gelöst ist. Entsprechend wird für die Zwischenschicht ein fester Elektrolyt gewählt, dessen Kation (z. B. Lithium) Leitfähigkeitswert ist. Vor allem durch die wasserabweisenden Eigenschaften der Polymermatrix wird in dieser speziellen Ausgestaltung verhindert, daß Wasser auf die negative Seite gelangt und dort zersetzt wird. Vorteile sind die durch den flüssigen Elektrolyten erhöhte Kinetik in der positiven Elektrode sowie die breite Auswahl an möglichen Elektrolyten (hier wird das Problem des Korrosionspotentials der positiven metallischen Ableitelektrode umgangen, für die man aus Kostengründen gerne Aluminium wählt; z. B. Lithiumperchlorat enthaltende Elektrolyte oxidieren leicht die Ableitelektrode an der positiven Seite).

Die erfundungsgemäßen Massen eignen sich u. a. zur Verwendung in Primärbatterien, wobei sie sich vor allem für die Herstellung der Elektrolytschichten eignen. Geeignete Elektrodensysteme hierbei sind z. B. Zink-Kohle, Alkali-Mangan ($Zn\text{-MnO}_2$), Zink-Quecksilberoxid ($Zn\text{-HgO}$), Zink-Silberoxid ($Zn\text{-Ag}_2O$), Zink-Luftsauerstoff ($Zn\text{-O}_2$), Magnesium-Luftsauerstoff ($Mg\text{-O}_2$), Aluminium-Luftsauerstoff ($Al\text{-O}_2$). Als Elektrolyte bieten sich alkoholische Lösungen von Alkali- und Ammoniumbromiden und -chloriden oder Alkalihydroxiden (vor allem der Alkalimetalle Natrium und Kalium) an.

Die erfundungsgemäßen Massen eignen sich weiterhin zur Verwendung in Sekundärbatterien. Einige derartige Systeme wie der Bleiakkumulator und die Nickel-Metallhydridzelle wurden voranstehend bereits erwähnt; ergänzend seien die Systeme Nickel-Cadmium, Nickel-Eisen, Zink-Silberoxid sowie die Alkali-Mangan-Sekundärzelle genannt. Geeignete Elektrolyte hierfür sind z. B. wäßrige oder wasserfreie H_2SO_4 (z. B. für den Bleiakkumulator) oder Kalilauge.

Auch für einen neuen Typus von Batterien lassen sich die erfundungsgemäßen Massen einsetzen, nämlich die sogenannte Zersetzungsbatterie. Hierbei wird ein Salz in der positiven Elektrode zersetzt, beispielsweise $MgBr_2$, und das entstehende Brom wird in einer Kohlenstofffolie ("Kohlenstofftape") gespeichert. Der Elektrolyt der pastösen Masse bzw. der daraus hergestellten Folie oder Schicht ist in diesem Falle $MgCl_2$, das nicht zersetzt wird, da seine Zersetzungsspannung höher liegt als die von $MgBr_2$. Als negative Elektrode wird Mg in situ in einer Metallfolie oder Kohlenstofffolie, die als Schwamm fungieren, abgeschieden. Alternativ kann das Magnesium an der Oberfläche der genannten Materialien abgeschieden werden, wenn diese in geschlossener Form vorliegen; erstere Variante ist jedoch wegen der günstigeren Volumenverhältnisse bevorzugt. Die Zellspannung ist gleich der Zersetzungsspannung von $MgBr_2$. Besonders vorteilhaft an derartigen Akkumulatoren ist, daß sich hier höherwertige Ionen einsetzen lassen, da sich die Kapazität mit der Wertigkeit multipliziert. Insbesondere werden die leichten und kostengünstigen Elemente Mg und Al zugänglich. In diesen Systemen sollten anorganische, wäßrige oder zumindest flüssige Elektrolyte eingesetzt werden, da die Beweglichkeit höherwertiger Ionen bei Raumtemperatur in Festelektrolyten zu gering für Batterie- und Akkumulatorenanwendungen ist. Die Elektroden können entweder als Metall- oder Kohlenstofffolie oder aber als pulverförmiges Elektrodenmaterial vorliegen, das in eine folienförmige Polymermatrix eingebettet ist, wie bereits zuvor beschrieben.

Ein weiteres Einsatzgebiet der erfundungsgemäßen pastösen Massen sind Niedertemperaturbrennstoffzellen. Hier hat man bisher protonenleitende Polymerelektrolyte (PEM: Proton Exchange Membrane) wie Nation verwendet. Dieser Polymerelektrolyt ist jedoch teuer und empfindlich gegen Austrocknung. Insbesondere gibt es auch keine einfache Wiederaufladung der Brennstoffzelle; in der Regel muß der Wasserstoffspeicher, der als kleine und teure Stahlflasche vorliegt, komplett ausgetauscht werden. Der Platzbedarf eines solchen Wasserstoffspeichers hat bisher die Ausgestaltung derartiger Zellen als Struktur dünner Schichten unmöglich gehalten. Erfundungsgemäß wird nun vorgesehen, eine Elektrolytschicht unter Verwendung einer Polymermatrix einzusetzen, in die ein hygrokopisches Salz eingearbeitet ist, und diese Schicht in einer feuchtigkeitshaltigen Umgebung zu halten. Durch das Zerfließen des Salzes enthält diese Schicht einen Flüssigelektrolyten (das genannte Salz im aufgenommenen Wasser), und das Wasser kann elektrochemisch zersetzt werden. Der entstehende Wasserstoff wird dann in einem weiteren, auflaminierten Hydridspeicher (Y, Pt, Pd, oder ein and-

res wasserstoffsaunehmendes Material in Folienform, bevorzugt in einer organischen Polymermatrix) gespeichert. Der Wasserverlust durch Zersetzung wird durch Nachziehen von Feuchtigkeit durch das hygrokopische Salz immer wieder ausgeglichen.

Auch in dieser Ausgestaltung der Erfindung kann eine Elektrolytschicht verwendet werden, die durch Vermischen von Polymer, Lösemittel und Weichmacher für die Polymermatrix (A) sowie Festsubstanz (C) zu einer pastösen Masse, Überführen dieser Masse in die gewünschte "Tape"-Form, Verfestigen der Form und bzw. durch Entfernen des Lösemittels, Herauslösen des Weichinachers und "Befüllen" der entstandenen Kavitäten mit der alkoholischen Lösung des hygrokopischen Salzes erzeugt wird, worauf der Alkohol verdampft wird. Alternativ kann das Salz, z. B. zusammen mit Alkohol als Lösungsvermittler, im Lösemittel oder Plastifizierer gelöst in die pastöse Masse eingearbeitet werden. In diesem Fall wird der Alkohol bevorzugt zusammen mit dem Lösemittel ausgetrieben. Der Füllstoff (C) ist hier vorzugsweise vorgesehen, um die mechanische Stabilität des entstandenen, membranartigen Tapes zu verbessern. Er kann gegebenenfalls weggelassen werden.

Auch für Solarzellen lassen sich die erfundungsgemäßen pastösen Massen und die daraus hergestellten Folien oder Schichten einsetzen. Das System, auf dem diese Solarzellen basieren, nutzt bevorzugt nicht die Silicium-Technologie, sondern den sogenannten Honda-Fujishima Effekt (1972). Oxide wie Titandioxid oder Wolframtrioxid sind in der Lage, bei Bestrahlung mit Sonnenlicht Wasser oder auch andere Substanzen wie Ameisensäure zu zersetzen (zu elektrolysierten). Dies liegt darin begründet, daß Elektronen in das Leitungsband angeregt werden und die verbliebenen Löcher hoch-oxidierend wirken, da bereits Oxide in dem der Chemie bekannten höchsten Oxidationszustand vorliegen. Die Solarzellen umfassen drei Schichten ("Tapes"), und zwar eine wasserstoffspeichernde, die wie für die Niedertemperaturbrennstoffzelle beschrieben aufgebaut sein kann, eine Elektrolyt-Schicht, die Wasser enthält, das im Betrieb zersetzt wird und deshalb ebenfalls wie für die Brennstoffzelle beschrieben ausgestaltet sein kann, sowie ein zusätzlich TiO_2 oder WO_3 und vorzugsweise ein Metallpulver oder Kohlenstoff (zur Gewährleistung ausreichender elektronischer Leitfähigkeit) enthaltendes Tape, das ansonsten analog zum Elektrolyttape ausgebaut ist. Im Gegensatz zur Brennstoffzelle wird die Solarzelle mit Licht "geladen". Während der Entladung arbeitet sie wie eine Brennstoffzelle.

Die erfundungsgemäßen pastösen Massen und daraus hergestellte Folien oder Schichten sind ferner auch für elektrochemische Sensoren geeignet. Eine Polymermatrix wird für die Anwendung mit einem hygrokopischen Salz versetzt, das Wasser zählt. Über die Salzkonzentration, die Umgebungsfuchtc und die Temperatur lässt sich der Wassergehalt in einer aus der Masse hergestellten Folie sehr fein einstellen. Gegenüber einer Referenzelektrode, die als dagegenlaminiertes Tape ausgebildet ist, treten unterschiedliche Spannungen als Funktion des Feuchtigkeitsgehaltes auf und erlauben so eine Feuchtigkeitsmessung.

Die elektrochemischen Bauelemente der vorliegenden Erfindung können beispielsweise in einem kunststoffbasierten Gehäuse versiegelt werden. Gegenüber Metallgehäusen wird hier das Gewicht vorteilhaft verringert; Vorteile ergeben sich weiterhin für die Energiedichte.

Der elektrochemische Schichtverbund (das elektrochemische Bauelement) kann auch zwischen zwei oder mehr Folien aus einem mit Wachs oder Paraffin beschichteten Kunststoff eingebettet werden. Diese Materialien wirken als Versiegelung und können zusätzlich aufgrund ihrer inhärenten Eigenschaften mechanischen Druck auf den Schichtverbund ausüben, wodurch in vorteilhafter Weise eine Kontaktverbesserung im Schichtverbund durch Preßwirkung erzielt wird.

Wenn das elektrochemische Bauelement wie vorstehend oder auf andere Weise versiegelt wird, kann man das Innere mit einem vorgegebenen Wasser-/Sauerstoff-Partialdruck beaufschlagen, der eine hohe elektrochemische Stabilität bewirkt. Dies lässt sich beispielsweise durch das Versiegeln des elektrochemischen Elementes in einer solchen Umgebung mit entsprechend eingestellten und gewählten Parametern bewirken.

Die erfundungsgemäßen Schichtfolgen der elektrochemischen Bauelemente können in beliebiger Form angeordnet werden. Beispielsweise können die flexiblen Schichtverbünde aufgerollt werden, wodurch eine besonders vorteilhafte Geometrie für kompakte Akkumulatoren erzielt wird. Bei kleinem Bauvolumen des Akkumulators ist hier eine sehr große batterieaktive Fläche vorhanden. Fig. 2 zeigt eine solche Ausgestaltung, wobei die Bezugszeichen 1 bis 7 die für Fig. 1 genannten Bedeutungen besitzen und Bezugszeichen 8 eine Isolatorschicht bezeichnet.

Nicht-selbsttragende Schichtverbünde können auch auf festen Untergründen wie Wänden zur integrierten Energiespeicherung aufgetragen werden (selbsttragende Folienverbände können natürlich ebenfalls aufgebracht bzw. aufgeklebt werden). Hier können große Flächen ausgenutzt werden; ein eigener Raumbedarf für die Akkumulatoren ist nicht gegeben. Ein spezielles Beispiel für eine derartige Ausgestaltung ist die Integration von Schichtverbünden für Akkumulatoren in Substrate für Solarzellen. Hierdurch können autarke Energieversorgungseinheiten geschaffen werden. Schichtsequenzen für Akkumulatoren können auch auf feste oder flexible Substrate aufgebracht werden, um in elektronischen Aufbauten der integrierten Energiespeicherung zu dienen.

Die Erfindung soll nachstehend anhand von Beispiele näher erläutert werden.

Beispiel 1

Herstellung einer Primär batterie

Für die Anode werden 7 g Zinkpulver, für den Elektrolyten 5 g SiO_2 und für die Kathode 7 g MnO_2 mit je 1 g PVDF-HFP, 1,5 g Dibutylphthalat und 10 g Aceton vermischt. Die Elektroden und der Elektrolyt werden zu Tapes ausgezogen, das Aceton verdampft und der Plastifizierer mit Hexan herausgelöst. Die Tapes werden mit wässrig-alkoholischer KOH Lösung (Lösungsmittel: 50% Wasser, 50% Alkohol) gefüllt und zwischen zwei Edelstahlelektroden gepreßt.

Beispiel 2

Herstellung einer Sekundärbatterie

5 Für die Anode werden 7 g Cd(OH)₂, für den Elektrolyten 5 g SiO₂ und für die Kathode 7 g Ni(OH)₂ mit je 1 g PVDF-HFP, 1,5 g Dibutylphthalat und 10 g Aceton vermischt. Die Elektroden und der Elektrolyt werden zu Tapes ausgezogen, das Aceton verdampft und der Plastifizierer mit Hexan herausgelöst. Die Tapes werden mit wässrig-alkoholischer KOH-Lösung (Lösungsmittel: 70% Wasser, 30% Alkohol) befüllt und zwischen zwei Edelstahlelektroden gepreßt.

10

Patentansprüche

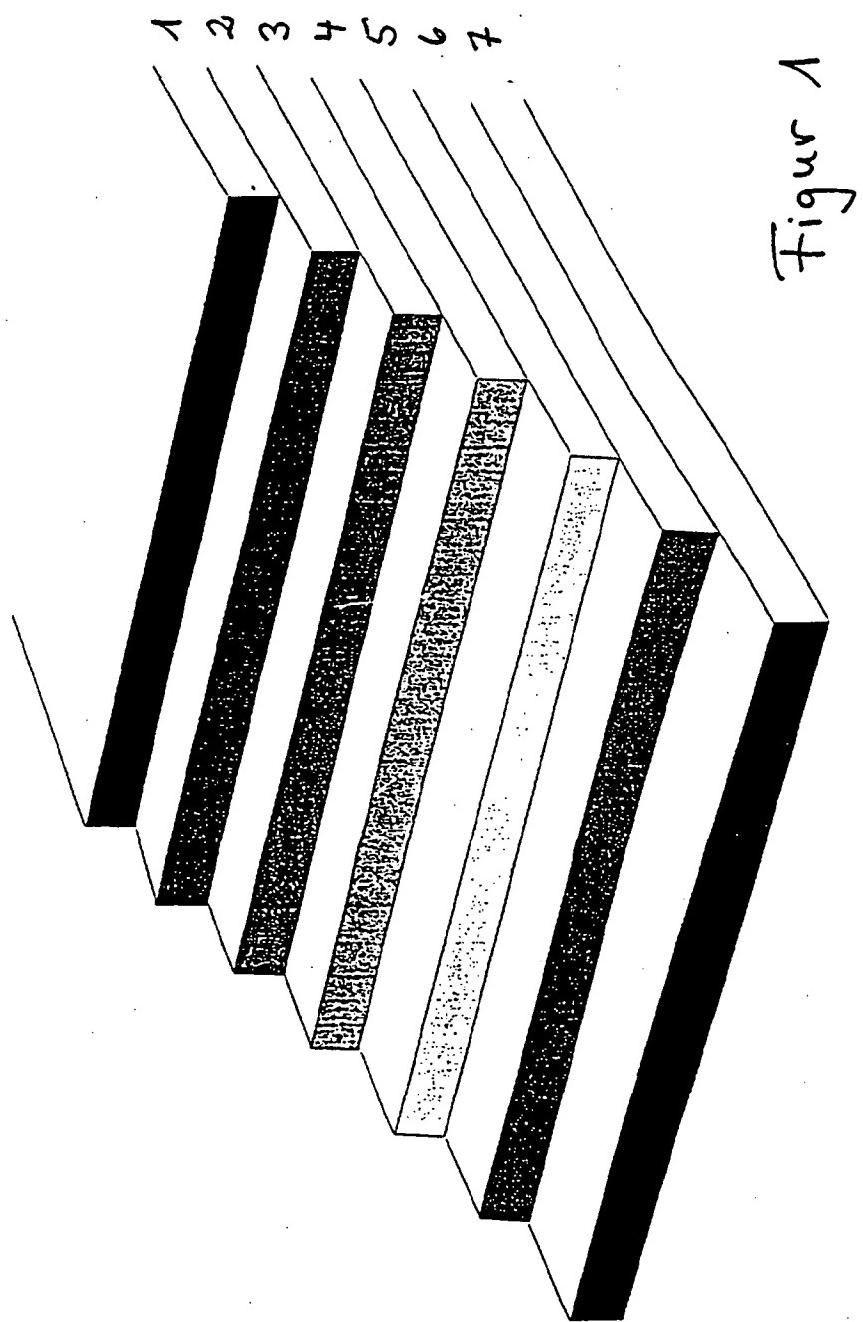
1. In elektrochemischen Bauelementen verwendbare, pastöse Masse, umfassend eine heterogene Mischung aus
 - (A) einer mindestens ein organisches Polymer, dessen Vorstufen oder dessen Präpolymere enthaltenden oder hieraus bestehenden Matrix,
 - (B) einer elektrochemisch aktivierbaren, die Matrix nicht oder im wesentlichen nicht lösenden, anorganischen oder im wesentlichen anorganischen Flüssigkeit, und
 - (C) ggf. einem pulverförmigen Feststoff, der gegenüber der elektrochemisch aktivierbaren Flüssigkeit im wesentlichen inert ist.
2. Pastöse Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix (A) zusätzlich einen Plastifizierer und/oder ein Lösungs- oder Quellmittel enthält.
3. Pastöse Masse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix (A) ein vernetzbares, flüssiges oder weiches Harz ist oder ein solches enthält.
4. Pastöse Masse nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Harz ausgewählt ist unter vernetzbaren Additionspolymeren und Kondensationsharzen, insbesondere Aminoplasten, Phenoplasten, Epoxidharzen, Polyester, Polycarbamaten und Methylmethacrylat-Reaktionsharzen.
5. Pastöse Masse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Polymere der Matrix (A) ausgewählt ist unter natürlichen Polymeren und synthetischen Polymeren sowie Mischungen hiervon, insbesondere natürlichen und synthetischen Polysacchariden, Proteinen, Harzen, Wachsen und halogenierten und nichthalogenierten Kautschuken, Thermoplasten und Thermoelastomeren.
6. Pastöse Masse nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix (A) mindestens ein in einem Lösungsmittel bzw. Quellmittel mindestens teilweise gelöstes bzw. gequollenes organisches Polymer enthält oder daraus besteht und das organische Polymer ausgewählt ist unter synthetischen Polymeren und natürlichen Polymeren sowie Mischungen hiervon.
7. Pastöse Masse nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in das Matrixmaterial (A) weiterhin ein hygroskopisches Salz eingearbeitet ist.
8. Pastöse Masse nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrochemisch aktivierbare Flüssigkeit (B) ausgewählt ist unter Substanzen, die sich als positives Elektrodenmaterial eignen oder Substanzen, die sich als negatives Elektrodenmaterial eignen oder Substanzen, die sich als Elektrolyte eignen oder Substanzen, die sich als ionische oder elektronische Zwischenleiter zwischen zwei in einem elektrochemischen Bauelement benachbart anordbaren solchen Substanzen oder Materialien eignen.
9. Pastöse Masse nach Anspruch 8, worin die Flüssigkeit (B) eine wasserhaltige oder wasserfreie, anorganische oder im wesentlichen anorganische Flüssigkeit ist und ungelösten Festelektrolyten und/oder einen gemischten Leiter und/oder Elektrolytmaterial enthält.
10. Pastöse Masse nach Anspruch 8 oder 9, worin die anorganische Flüssigkeit Magnesiumchlorid enthält.
11. Pastöse Masse nach Anspruch 8, worin die Flüssigkeit Vanadium-Oxihalogenid, wäßrige oder wasserfreie Schwefelsäure, Kalilauge oder LiAlCl₄/SO₂ ist oder im wesentlichen enthält.
12. Pastöse Masse nach einem der Ansprüche 8 bis 11, worin die anorganische Flüssigkeit weiterhin einen hydrophilen organischen Zusatz, bevorzugt einen Alkohol, enthält.
13. Pastöse Masse nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Festsubstanz (C) ausgewählt ist unter SiO₂, Si₃N₄, Al₂O₃, AlN, MgO oder Mischungen hieraus.
14. Selbsttragende oder auf einem Substrat aufliegende Schicht, umfassend eine heterogene Mischung aus
 - (A) einer mindestens ein organisches Polymer enthaltenden oder hieraus bestehenden Matrix wie in einem der voranstehenden Ansprüche 1 bis 7 definiert,
 - (B) einer elektrochemisch aktivierbaren, die Matrix nicht oder nicht wesentlich lösenden, anorganischen oder im wesentlichen anorganischen Flüssigkeit, und
 - (C) ggf. einem pulverförmigen Feststoff, der gegenüber der elektrochemisch aktivierbaren Flüssigkeit im wesentlichen inert ist.
15. Selbsttragende oder auf einem Substrat aufliegende Schicht nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht eine flexible Schicht ist.
16. Schichtverbund mit elektrochemischen Eigenschaften, umfassend
 - (1) eine flexible, ein organisches Polymer enthaltende Schicht, die ein für positive Elektroden geeignetes Material enthält,
 - (2) eine Schicht gemäß einem der Ansprüche 14 oder 15, worin die elektrochemisch aktivierbare Flüssigkeit (B) ausgewählt ist unter Substanzen mit Elektrolyt-Eigenschaften, und
 - (3) eine flexible, ein organisches Polymer enthaltende Schicht, die ein für negative Elektroden geeignetes Material enthält.
17. Schichtverbund mit elektrochemischen Eigenschaften, umfassend
 - (1) eine Schicht gemäß einem der Ansprüche 14 oder 15, worin die anorganische Flüssigkeit ein flüssiges, für

- eine Kathode oder für eine Anode geeignetes Material ist,
 (2) eine flexible Schicht, die einen in eine organische Polymermatrix eingebetteten Festelektrolyten enthält, und
 (3) eine flexible Schicht, die eingebettet in eine organische Polymermatrix flüssiges oder festes Elektrodenmaterial enthält, das die Gegenelektrode des Elektrodenmaterials der Schicht (1) darstellen kann.
18. Schichtverbund mit elektrochemischen Eigenschaften nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich auf der Schicht mit positivem Elektrodenmaterial eine als untere Ableitelektrode dienende Schicht und auf der Schicht mit negativem Elektrodenmaterial eine als obere Ableitelektrode dienende Schicht aufgebracht ist.
19. Schichtverbund mit elektrochemischen Eigenschaften nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zwischen der als untere Ableitelektrode dienenden Schicht und der Schicht mit positiven Elektrodenmaterial und/oder zwischen der als obere Ableitelektrode dienenden Schicht und der Schicht mit negativem Elektrodenmaterial eine dünne Kunststoffschicht vorhanden ist, die leitende, metallische Elemente oder Legierungen aus diesen Elementen enthält, die geeignet sind, Elektronen vom jeweiligen Elektrodenmaterial auf die jeweilige Ableitelektrode zu transportieren.
20. Schichtverbund nach einem der Ansprüche 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß das Kathodenmaterial ein in einem protonenabspaltenden Lösungsmittel, bevorzugt in H₂O gelöstes Salz, bevorzugt ein Lithiumsalz ist und das Anodenmaterial ein aprotisches Material ist.
21. Verwendung des Schichtverbundes nach einem der Ansprüche 16 bis 20 in einer Primärbatterie, einer Sekundärbatterie, oder einer Zersetzungsbatterie.
22. Verwendung eines Schichtverbundes gemäß Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichten eine Dicke von etwa 10 µm bis etwa 2 mm aufweisen.
23. Verwendung mindestens einer Schicht nach einem der Ansprüche 14 oder 15 in einer Niedertemperaturbrennstoffzelle, in Solarzellen oder in elektrochemischen Sensoren, insbesondere in einem elektrochemischen Sensor zur Feuchtigkeitsmessung.
24. Verfahren zum Herstellen einer pastösen Masse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß ein vernetzbares Präpolymerisat mit der elektrochemisch aktivierbaren Flüssigkeit (B) und ggf. mit dem Feststoff (C) zusammengegeben und mit diesen innig vermischt wird.
25. Verfahren zum Herstellen einer pastösen Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Polymer, dessen Vorstufen oder dessen Präpolymere mit einem Plastifiziermittel und ggf. mit dem Feststoff (C) zusammengegeben und innig vermischt werden, anschließend ein Lösungsmittel zugegeben wird, in dem sich hauptsächlich der Plastifizierer löst, der in dem Lösungsmittel gelöste Plastifizierer aus der Masse wieder herauswaschen und die Masse ggf. vom Lösungsmittel befreit wird, und schließlich die elektrochemisch aktivierbare Flüssigkeit (B) zugegeben wird.
26. Verfahren zum Herstellen einer selbsttragenden oder aufliegenden Schicht nach einem der Ansprüche 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß als pastöse Masse eine solche eingesetzt wird, deren Matrix (A) aus einem vernetzbaren Polymeren oder Präpolymeren besteht und die aus dieser pastösen Masse erzeugte Schicht anschließend einer Vernetzung der Polymerkomponente unterzogen wird, die photochemisch, durch Elektronenstrahlen oder durch Wärme oder durch Eintauchen der Schicht in ein chemisches Vernetzungsmittel bewirkt wird.
27. Verfahren zum Herstellen einer selbsttragenden oder aufliegenden Schicht nach Anspruch 26, worin die Matrix (A) aus einem Harz besteht und die gebildete Schicht mit Hilfe von UV- oder Elektronenbestrahlung ausgehärtet wird.
28. Verfahren zum Herstellen einer selbsttragenden oder aufliegenden Schicht nach einem der Ansprüche 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß eine pastöse Masse hergestellt wird, die aus einer heterogenen Mischung aus (A) mindestens einem organischen Polymer, dessen Vorstufen oder dessen Präpolymeren, einem Plastifizierer und einem Lösungs- oder Quellmittel sowie (C) ggf. einem pulvelförmigen Feststoff besteht oder diese Komponenten enthält, die pastöse Masse anschließend in die gewünschte Schichtform überführt und in dieser Form durch Abdampfen des Lösungs- oder Quellmittels und ggf. weitere Maßnahmen verfestigt wird, daß anschließend mit Hilfe eines Lösemittels für den Plastifizierer dieser aus der verfestigten Schicht herausgelöst wird und schließlich die dadurch entstandenen Kavitäten durch Eintauchen in (B) eine elektrochemisch aktivierbare, die Matrix nicht oder im wesentlichen nicht lösende, anorganische oder im wesentlichen anorganische Flüssigkeit mit dieser befüllt werden.
29. Verfahren nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß die anorganische oder im wesentlichen anorganische Flüssigkeit in einem zumindest teilweise organischen Lösungsmittel gelöstes Salz ist, und daß im Anschluß an das Befüllen der Kavitäten die organische Komponente des Lösemittels ausgetrieben und durch eine anorganische Komponente, vorzugsweise H₂O, ersetzt wird.
30. Verfahren zum Herstellen eines Schichtverbundes nach einem der Ansprüche 17 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die jeweils für eine Schicht vorgesehenen pastösen Massen nacheinander mit Hilfe eines Pastenauftragsverfahrens, besonders bevorzugt mit Hilfe eines Druckverfahrens, auf einem Substrat aufgebracht werden und die Schichten anschließend in ihren endverfestigten Zustand gebracht werden.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

60

65



Figur 1

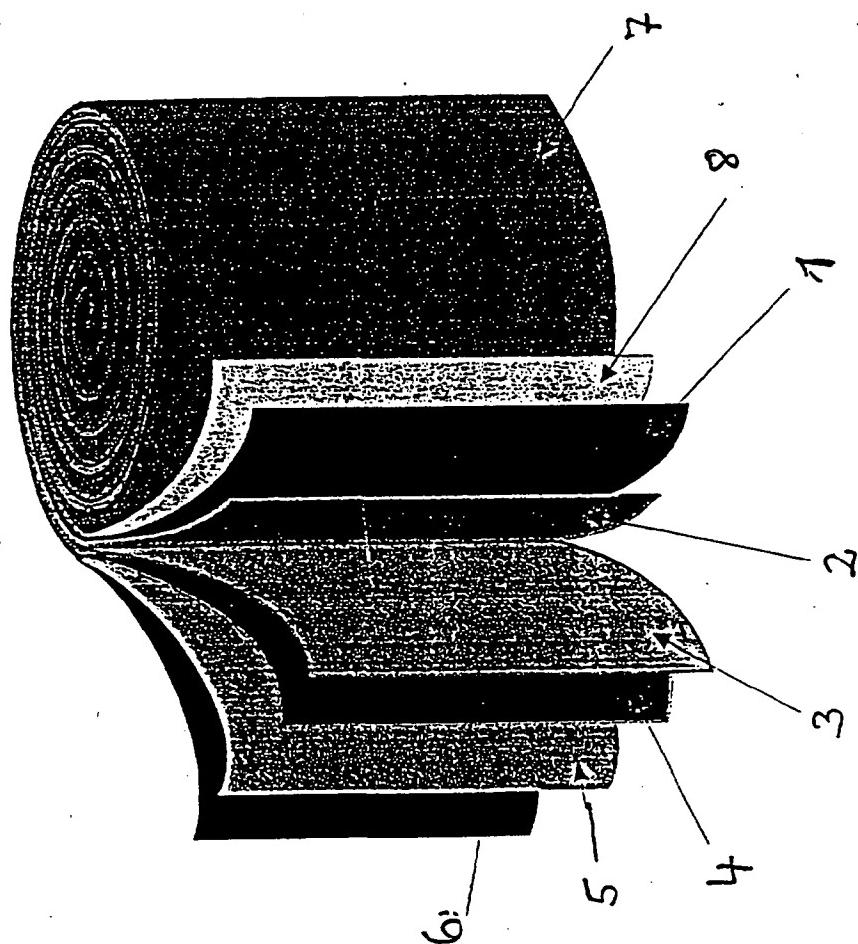
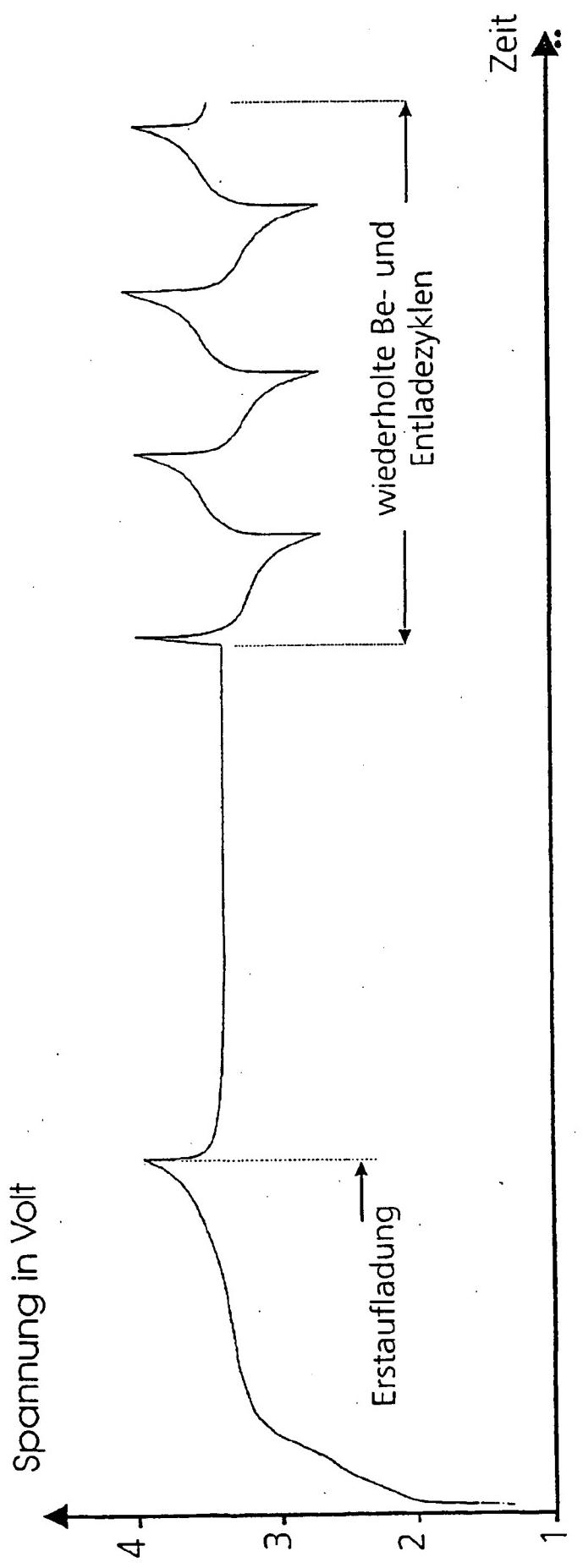


Figure 2

Figu^r 3

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.